

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-207129  
(P2001-207129A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 D 0 7 i
B 0 5 D 5/06		B 0 5 D 5/06	C 4 J 0 3 8
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 K
C 0 9 D 5/29		C 0 9 D 5/29	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-76641(P2000-76641)  
(22) 出願日 平成12年3月17日 (2000.3.17)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-324281  
(32) 優先日 平成11年11月15日 (1999.11.15)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
(72) 発明者 松葉 輝夫  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(74) 代理人 100086911  
弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光沢性塗料及び光沢性塗膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 異物感がなく、深み感、高級感があり、強い光輝性を呈し、著しく美粧性に優れた光沢性塗膜を形成する。

【解決手段】 光沢顔料として、ガラスフレークの表面を該ガラスフレークのガラスよりも高い屈折率を有する金属酸化物で被覆してなる鱗片状粒子を含む光沢性塗料。塗膜形成面に、この光沢性塗料を塗装した後、該光沢性塗料の塗装面にクリアー塗料を塗装する光沢性塗膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光沢顔料を含む光沢性塗料において、該光沢顔料がガラスフレークの表面を該ガラスフレークのガラスよりも高い屈折率を有する金属酸化物で被覆してなる鱗片状粒子であることを特徴とする光沢性塗料。

【請求項2】 請求項1において、該鱗片状粒子は厚み $0.1 \sim 7 \mu\text{m}$ 、粒度 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ のガラスフレークの表面にルチル型二酸化チタンよりなる厚さ $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の被覆層を形成したものであることを特徴とする光沢性塗料。

【請求項3】 塗膜形成面に、請求項1又は2に記載の光沢性塗料を塗装した後、該光沢性塗料の塗装面にクリアー塗料を塗装する工程を有することを特徴とする光沢性塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な光沢性塗料と、この光沢性塗料を用いた光沢性塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光沢性塗料で形成された塗膜は、該光沢性塗料中に含有されている光沢顔料の鱗片状粒子で外部からの入射光が反射してキラキラと輝き、該塗料本来の各種色調と相俟って、変化に富み、美粧性に優れた独特の外観を呈することから、自動車、オートバイなどの外装用塗装等として広く採用されている。

【0003】従来、このような光沢性塗料に配合される光沢顔料としては、鱗片状のアルミニウム粉、金属被覆雲母片粒子、金属被覆鱗片状ガラス粒子、酸化チタンや酸化鉄などの金属酸化物によって被覆された雲母片粒子、グラファイト粒子、 $\alpha$ -酸化鉄結晶粒子を主成分とする酸化鉄粒子などが多く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の光沢顔料では、形成される塗膜はある程度の光輝性（キラキラと輝く感じ）を有してはいるが、十分であるとは言えず、また、異物感（光沢顔料粒子の反射光が視覚に達しない時、その粒子が黒点に見え、あたかも異物のように視認される状況）を有するなどの不具合があることから、より一層強い光輝性を有し、しかも異物感のない光沢性塗料の開発が望まれている。また、従来の光沢顔料のうち、光輝性に優れた酸化鉄粒子は比重が大きく、塗料中で沈降し易いという欠点を有しており、良好な光輝性を呈し、しかも異物感がなく、かつ光沢顔料の比重が小さく塗料中での沈降の問題のない光沢性塗料が望まれている。

【0005】本発明は、上記従来の問題点を解決し、異物感がなく、深み感、高級感があり、強い光輝性を呈し、著しく美粧性に優れた光沢性塗膜を形成することができ、しかも光沢顔料の沈降の問題もない光沢性塗料

と、この光沢性塗料を用いた光沢性塗膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の光沢性塗料は、光沢顔料を含む光沢性塗料において、該光沢顔料がガラスフレークの表面を該ガラスフレークのガラスよりも高い屈折率を有する金属酸化物で被覆してなる鱗片状粒子であることを特徴とする。

【0007】光沢顔料としてガラスフレークの表面をガラスよりも高い屈折率を有する金属酸化物で被覆してなる鱗片状粒子を用いた本発明の光沢性塗料であれば、形成される光沢性塗膜の光輝感は、従来の光沢顔料を用いた光沢性塗料の光輝感に比べて著しく優れており、太陽光以外の光であっても異物感のないキラキラと輝いた深み感のある、即ち、塗膜中に分散された一粒一粒の群からなる光沢顔料粒子群が立体的に観察される、光沢性豊かで高級感のある美しい塗膜を形成できる。

【0008】また、二酸化チタン等の金属酸化物被覆は、その層厚さを変えることによって、光輝性のある様々な干渉色を得ることができることから、この層厚さを調整することにより無彩色から有彩色の様々な色を発現した異物感のない、光輝性に優れた塗膜が得られる。

【0009】しかも、二酸化チタン等の金属酸化物を被覆したガラスフレークは比重が3程度であり、塗料中で殆ど沈降することがない。

【0010】本発明において、光沢顔料の鱗片状粒子は、特に、厚み $0.1 \sim 7 \mu\text{m}$ 、粒度 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ のガラスフレークの表面にルチル型二酸化チタンよりなる厚さ $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の被覆層を形成したものであることが好ましい。

【0011】本発明の光沢性塗膜の形成方法は、塗膜形成面に、このような本発明の光沢性塗料を塗装した後、該光沢性塗料の塗装面にクリアー塗料を塗装する工程を有することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0013】まず、本発明に係る光沢顔料について説明する。

【0014】本発明で用いる光沢顔料は、ガラスフレークの表面をガラスよりも高い屈折率を有する金属酸化物（以下「高屈折率金属酸化物」と称す。）で被覆してなる鱗片状粒子、即ち、ガラスフレークを基材（芯部）とし、その表面を高屈折率金属酸化物の被覆層を設けた鱗片状粒子である。

【0015】ここで、高屈折率金属酸化物としては、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化鉄などを挙げることができるが、特にコスト、品質面などにおいて実用的であることからアナターゼ型二酸化チタン又はルチル型二酸化チタン、

とりわけルチル型二酸化チタンが好ましい。

【0016】芯部のガラスフレークは鱗片状のガラス粒子であって、その大きさは粒度（長手方向寸法）が3～600 $\mu\text{m}$ 、厚み0.1～30 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは粒度5～250 $\mu\text{m}$ 、厚み0.1～7 $\mu\text{m}$ の範囲であり、その化学組成は、 $\text{SiO}_2$ を主成分とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ や $\text{B}_2\text{O}_3$ 及びその他の成分を若干量含むものが挙げられる。

【0017】このようなガラスフレークの屈折率は通常1.5～1.6程度であり、このガラスフレークの表面を被覆する高屈折率金属酸化物としては、屈折率2.0～3.0程度のものが好ましい。なお、アナターゼ型二酸化チタンの屈折率は約2.5、ルチル型二酸化チタンの屈折率は約2.7である。

【0018】このようなフレーク状ガラスの表面を高屈折率金属酸化物、例えばアナターゼ又はルチル型二酸化チタンで被覆する方法としては、ゾルゲル法や液相法が知られている。例えば、特開平9-176515号公報には、ゾルゲル法により平均形状比（平均厚さ／平均粒度）1／9～1、平均粒度25～500 $\mu\text{m}$ の金属酸化物被覆フレーク状ガラスが得られると記載されている。また、米国特許5753371号公報には、液相法の事例として、Cガラス組成のフレーク状ガラスを酸性水溶液中に分散させ、塩化第二鉄と塩化亜鉛或いは塩化錫等を加えて攪拌した後、pHを調整しながら四塩化チタン（ $\text{TiCl}_4$ ）水溶液を注加し、所定の干渉色に達したら反応を終了させ、濾過、水洗してから所定の温度で加熱焼成することで、金属酸化物被覆フレーク状ガラスを得る方法が記載されている。

【0019】本発明者らは、この米国特許5753371号公報に記載の方法を更に発展させて、高屈折率金属水酸化物被膜を斑なく均一にかつ安定して被覆することができる次のような方法を開発した。

【0020】まず、前処理として、塩酸酸性水溶液中において、フレーク状ガラスを塩化錫で表面処理した後、ヘキサクロロ白金酸で処理する。次に、このフレーク状ガラスをpH1.3以下、例えば約1.0に調整した塩酸酸性水溶液に加え、そのスラリー液の温度を55～85℃、例えば75℃に昇温して、pHを0.5～1.3に調整しつつ $\text{TiCl}_4$ 水溶液を注加し、所定の干渉色に達するまで反応させる。そして、この反応生成物を濾過、水洗してから、所定の温度、例えば600℃で加熱焼成する方法である。この方法によれば、米国特許5753371号公報に記載の方法よりも、ルチル型二酸化チタン被膜を斑なく均一にかつ安定して形成することができる。この方法により、このように優れたルチル型二酸化チタン被膜が形成される理由の詳細は明らかではないが、この方法では、フレーク状ガラスの表面に白金が付着し、この白金の作用により、二酸化チタンの付着が促進され、斑のない均一な高屈折率金属酸化物被膜が形

成されるものと考えられる。

【0021】高屈折率金属酸化物の被覆量は、高屈折率金属酸化物の種類や要求される光輝性の程度、所望の干渉色等によっても異なるが、二酸化チタンであれば被覆層厚さが0.01～1 $\mu\text{m}$ 、特に0.03～0.8 $\mu\text{m}$ 程度となるようにするのが好ましい。

【0022】なお、被覆する二酸化チタン等の高屈折率金属酸化物の純度は高い方が好ましいが、96～99％程度であれば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、水分等の不純物を含むものであっても良い。

【0023】本発明に係る光沢顔料は、耐候性を向上させるために、二酸化チタン等の高屈折率金属酸化物層の表面に更に保護膜を形成するのが好ましく、この保護膜としては、一般的には二酸化珪素を主成分とするものが使用される。保護膜としては、具体的には、特開昭62-91567号公報、特開平1-292067号公報及び特開平7-268241号公報に記載されている雲母真珠光沢顔料で使用されている保護膜など既知の保護膜を採用できる。

【0024】本発明の光沢性塗料は、このような光沢顔料とビヒクル成分及び溶剤を主成分とする液状塗料であり、更に必要に応じて着色顔料などを配合することもできる。

【0025】ビヒクル成分としてはベース樹脂と架橋剤とを主成分とする架橋硬化性樹脂組成物が好ましく、ベース樹脂としては架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂又はアルキド樹脂などが挙げられ、架橋剤としてはメチロール化及び／又はアルキルエーテル化メラミン樹脂や尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物（ブロック化合物も含む）が好ましい。また、自己硬化性樹脂や熱可塑性樹脂も使用できる。

【0026】溶剤としては各種の塗料用有機溶剤或いは水を使用できる。

【0027】本発明において、光沢性塗料中の光沢顔料の配合量はビヒクル成分100重量部（固形分）当たり0.1～30重量部とするのが好ましい。光沢顔料の配合量が上記範囲よりも少ないと十分な光沢性が得られず、上記範囲よりも多いと塗膜形成性等が損なわれる恐れがある。

【0028】本発明の光沢性塗料は上記各成分に、更に必要に応じて着色顔料、その他のメタリック顔料（例えば、アルミニウム顔料、酸化鉄顔料など）、干渉色顔料（例えば、金属酸化物で被覆したマイカなど）から選ばれた1種又は2種以上を上記光沢顔料に基づく光輝感を阻害しない程度に配合することができる。

【0029】本発明の光沢性塗料の形態としては有機溶液型、ハイソリッド型、非水分散液型、水溶液型及び水分散型などが挙げられ、それ自体既知の方法で調製できる。

【0030】本発明の光沢性塗膜の形成方法では、この

ような本発明の光沢性塗料を塗膜形成面に塗装し、次いでこの塗装面にクリアー塗料を塗装してもよい。

【0031】クリアー塗料は、ベース樹脂及び架橋剤を主成分とし、更に必要に応じて有機溶剤、水、顔料などを配合してなる透明塗膜を形成する塗料で、その自体既知のものが使用できる。

【0032】クリアー塗料におけるベース樹脂としては、耐候性、平滑性、鮮映性等の優れたものが好ましく、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂等が挙げられ、これらは架橋剤と反応し得る官能基（例えば、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基）を有していることが好ましい。

【0033】架橋剤は、このベース樹脂と反応して三次元に架橋硬化させるためのもので、具体的にはメチロール化及び／又はアルキルエーテル化メラミン樹脂や尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物（ブロック化物も含む）などが挙げられる。このクリアー塗料は、着色顔料などを透明感を低下させない範囲内で配合することができ、また、その形態は粉体型であってもさしつかえないが、有機溶剤及び／又は水を溶媒もしくは分散媒とする液状タイプが好ましい。

【0034】本発明においては、被塗物（例えば、金属やプラスチック）の塗膜形成面に本発明の光沢性塗料を直接塗装しても良く、また、必要に応じて表面処理、プライマー塗装及び中塗り塗装を行なった後、光沢性塗料を塗装しても良い。

【0035】光沢性塗料を被塗物の塗膜形成面に塗装した後は、これを常温～160℃において硬化させた後、塗装面にクリアー塗料を塗装し、常温～160℃で硬化させることが好ましい。

【0036】本発明において、光沢性塗料の塗膜厚さは特に制限されないが硬化後の厚さで10～30 $\mu$ mとするのが好ましい。また、クリアー塗料の塗膜厚さは硬化後の厚さで20～100 $\mu$ mとするのが好ましい。このクリアー塗料の塗膜は単一層でも良いが必要に応じて2層以上に形成しても良い。

【0037】このような本発明の光沢性塗料及び光沢性塗膜の形成方法の塗装製品としては、例えば、自動車、オートバイ等の二輪車、OA機器、家庭電気製品、スポーツ・レジャー用品、什器・雑貨類などが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0038】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、以下において「部」及び「％」はそれぞれ「重量部」及び「重量％」を示す。

【0039】実施例1

高屈折率金属酸化物被覆ガラスフレックとして、日本板硝子株式会社から市販されているルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレック「メタシャイン RC シリーズ RCF SX-1040RC (9549)」を使用して本発明の光沢性塗料を調製した。この市販品は平均厚さ1.7 $\mu$ m、平均粒径37.7 $\mu$ mで、二酸化チタンの被覆厚さは0.20 $\mu$ mである。

【0040】このルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレック1.5部にトルエン8.4部を加えて攪拌し、ルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレックをトルエン中に均一に分散した。次に、この分散液に熱硬化アクリル樹脂ワニス（三井東圧化学株式会社製「アルマテックス448-0」樹脂固形分48％、溶剤（トルエン46.8％、n-ブタノール2.6％、メチルイソブチルケトン2.6％）52％）59.0部、メラミン樹脂ワニス（三井東圧化学株式会社製「ユーバン20N-60」樹脂固形分60％、溶剤（キシレン24％、n-ブタノール16％）40％）11.8部及び溶剤（トルエンとn-ブタノールとの65/35（重量比）混合溶剤）14.5部を加えてディスパーで30分間攪拌し、光沢性塗料液を調製した。

【0041】更に、この塗料液に塗料用シンナー（日本ペイント株式会社製「ニッペ298」）を加えて希釈して粘度が20℃において#4フォードカップで14秒となるようにした。

【0042】この希釈した塗料をスプレーガンで中塗り鋼板（長さ400mm、幅240mm、厚さ0.8mm）に塗装して乾燥し、乾燥膜厚15 $\mu$ mの塗膜を形成した。

【0043】その後、ウエット・オン・ウエットでクリアー塗料（日本ペイント株式会社製「スーパーラック0-128M-1」アクリル・メラミン樹脂系塗料）を塗装し、140℃で20分間加熱して硬化塗膜を形成して塗装試験板を作製した。なお、光沢性塗膜の硬化膜厚は15 $\mu$ m、クリアー塗膜の硬化膜厚は36 $\mu$ mであった。

【0044】得られた塗装試験板を目視観察した結果、塗装外観は美麗で緑色の強い光輝性を呈し、しかも、黒点を認めず異物感のない深みのある良好な光沢性を示した。

【0045】実施例2～4、比較例1～3

実施例1において、光沢顔料として表1に示すものを用いたこと以外は同様にして塗装試験板を得、同様に得られた塗装試験板を観察し、結果を実施例1の結果と共に表1に示した。

【0046】

【表1】

例		光 沢 顔 料※1				塗装試験板の観察結果		
		基材	被覆層 (被覆層厚さ)	平均厚さ (μm)※2	平均粒径 (μm)※3	光輝感※4	異物感※5	深み感※6
実施例	1	ガラスフレーク	ルチル型二酸化チタン (0.20μm)	1.7	37.7	○	○	○
	2	ガラスフレーク	ルチル型二酸化チタン (0.14μm)	1.5	38.0	○	○	○
	3	ガラスフレーク	ルチル型二酸化チタン (0.05μm)	1.4	36.5	○	○	○
	4	ガラスフレーク	ルチル型二酸化チタン (0.19μm)	1.7	24.3	○	○	○
比較例	1	ガラスフレーク	銀 (0.08μm)	1.5	33.0	○	×	○
	2	ガラスフレーク	銀 (0.08μm)	1.5	18.1	○	×	○
	3	雲母	ルチル型二酸化チタン (0.05μm)	1.07	19.6	△～×	○	×

※1 実施例1: 日本板硝子(株)製ルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-1040RC(9549)」  
 実施例2: 日本板硝子(株)製ルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-1040RC(9546)」  
 実施例3: 日本板硝子(株)製ルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-1040RC(9543)」  
 実施例4: 日本板硝子(株)製ルチル型二酸化チタン被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-1020RC(9556)」  
 比較例1: 日本板硝子(株)製銀被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-2040PS(8021)」  
 比較例2: 日本板硝子(株)製銀被覆ガラスフレーク「メタシャインRCFSX-2015PS(8001)」  
 比較例3: メルク社製ルチル型二酸化チタン被覆雲母(パールマイカ)「イリオジン103」

※2: 光学顕微鏡—画像解析法による。

※3: レーザー散乱法による。

※4 光輝感: ○印: 強い光輝性 △印: 中程度の光輝性 ×印: 弱い光輝性

※5 異物感: ○印: 黒点を認めず △印: 黒点を僅かに認めた ×印: 黒点を全面に認めた

※6 深み感: ○印: 光輝性粒子が立体的に観察された △印: 光輝性粒子が弱く立体的に観察された  
 ×印: 光輝性粒子が平面的に観察された

【0047】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の光沢性塗料及び光沢性塗膜の形成方法によれば、異物感がなく、深

み感、高級感があり、強い光輝性を呈し、著しく美粧性に優れた光沢性塗膜を形成することができ、しかも光沢顔料の沈降の問題も解消される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D075 AE03 CB04 DB01 DB31 DC11  
 DC18 DC38 EA06 EA07 EA08  
 EA10 EA43 EB16 EB22 EB32  
 EB35 EB36 EB38 EB45 EC03  
 EC23  
 4J038 CD091 CD092 CG001 CG002  
 DA141 DA142 DA161 DA162  
 DD001 DD002 DD121 DD122  
 DD231 DD232 DG001 DG002  
 GA03 GA06 GA07 HA166  
 HA216 HA486 KA08 KA12  
 KA15 KA20 NA01 NA20 NA25  
 PB02 PB07 PB09 PC02 PC08